



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 57 038 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
C 11 D 17/00

②1 Aktenzeichen: 199 57 038.8
②2 Anmeldetag: 26. 11. 1999
④3 Offenlegungstag: 31. 5. 2001

DE 199 57 038 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Schmiedel, Peter, Dr., 40599 Düsseldorf, DE;
Gassenmeier, Thomas, Dr., 40229 Düsseldorf, DE;
Rybinski, Wolfgang von, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;
Kessler, Arnd, 51375 Leverkusen, DE; Hardacker,
Ingo, 46499 Hamminkeln, DE; Speckmann,
Horst-Dieter, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Poethkow,
Jörg, 40589 Düsseldorf, DE; Krupp, Ute, Dr., 45131
Essen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Wasch- und Reinigungsmittel

⑤7 Wasch- und Reinigungsmittel, die eine gezielte und definierte Freisetzungskinetik aufweisen und deren Kombination der Inhaltsstoffe während des Waschganges eine pH-Verschiebung vom schwach sauren oder neutralen bis in den üblichen alkalischen Bereich hinein erzeugt, enthalten Alkalisierungsmittel, das ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert ist, daß dieses in der Waschflotte nach einem Zeitraum t1 von 1 min. bis 25 min. zu höchstens 10% und nach t1 plus 3 min. bis 30 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist.

DE 199 57 038 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel, das Alkalisierungsmittel und ggf. weitere übliche Bestandteile enthält.

Die kontrollierte Freisetzung einzelner Waschmittelbestandteile zu bestimmten Zeitpunkten des Waschvorgangs ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht vorteilhaft und dementsprechend Gegenstand intensiver Forschungsarbeit. Dabei spielt eine wichtige Rolle, in welcher Reihenfolge die Anschmutzungen mit den einzelnen Inhaltsstoffen in Berührung kommen, aber auch das Zusammenwirken einzelner Inhaltsstoffe ist von Bedeutung, hier ist insbesondere das Zusammenspiel von Bleiche und enzymatischer Reinigung zu beachten.

Viele Veröffentlichungen befassen sich mit der Lösung des Problems, Bleiche und enzymatische Reinigung zeitlich voneinander zu trennen, da die Bleichmittel die Enzymleistung reduzieren. Hierbei sind prinzipiell zwei Wege denkbar: Verzögerte Freisetzung der Bleiche, so daß die enzymatische Reinigung abgeschlossen ist, bevor die Bleichmittel in der Waschflotte freigesetzt werden, oder aber verzögerte Freisetzung der Enzyme, wenn der Bleichprozeß bereits nahezu abgeschlossen ist. Meist wird der erste Weg gewählt. Ein weiterer Vorteil, der aus der Beschichtung der Bleichmittelteilchen resultiert, ist die erhöhte Lagerstabilität, da nicht beschichtete Bleichmittel bei längerer Lagerung insbesondere an feuchter Luft schnell hydrolysiert werden und die Waschmittelmischzusammensetzungen so an Waschkraft einbüßen.

Für die Beschichtung der Waschmittelinhaltsstoffe bieten sich zahlreiche Mittel an. Hierbei können abhängig vom Mittel die unterschiedlichsten Faktoren wie die Temperatur, die Auflösekinetik oder die Hydrolyse des Hüllmaterials zur Freisetzung genutzt werden. Ein Schmelzcoating, das die Hülle erst ab einer bestimmten Temperatur durchlässig werden läßt, ist wegen der heute bevorzugten niedrigen Waschttemperaturen schwierig zu realisieren, da bei niedrigen Erweichungstemperaturen Probleme wie Verklumpungen auftreten. Hüllmaterialien, die durch bloße Feuchtigkeit hydrolysiert werden, haben ebenfalls Nachteile hinsichtlich der Lagerstabilität der Mittel. Es muß also nach einem Hüllmaterial gesucht werden, das einerseits bei bestimmten Bedingungen in der Waschflotte schnell und ohne Beeinträchtigung des Waschvorgangs löslich ist, andererseits aber so stabil ist, daß eine Lagerung problemlos möglich ist.

Wasch- und Bleichmittelmischzusammensetzungen, die eine Wasserstoffperoxidquelle und einen Peroxysäure-Bleichmittelvorläufer (Bleichaktivator) enthalten und in der Waschflotte einen Anfangs-pH-Wert im Alkalischen (pH 10–11) liefern, sowie die verzögerte Freisetzung von Säure in die Waschflotte, um zu einem erniedrigten pH-Wert in der Flotte zu gelangen, sind im Stand der Technik beschrieben und beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 290 081 (Unilever) und EP-A-0 396 287 (Clorox) oder EP 0 651 053 (P & G) veröffentlicht.

Die verzögerte Freisetzung einzelner Bestandteile in bleichmittelhaltigen Waschmittelmischzusammensetzungen ist in einer Reihe von Patentschriften erwähnt. Die internationalen Patentanmeldungen WO 95/28454 (Procter & Gamble) sowie die Serie von WO 95/28464 bis WO 95/28469 (alle Procter & Gamble) und die WO 95/28473 (Procter & Gamble) offenbaren bleichmittelhaltige Waschmittelmischzusammensetzungen, die einen Wasserstoffperoxid-Vorläufer und einen Peroxysäurevorläufer enthalten, wobei die Abgabe der Peroxysäure so kontrolliert erfolgt, daß 50% der Peroxysäurekonzentration (sogenannter T50-Test) zwischen 180 und 480 Sekunden erreicht ist. Die kontrollierte Abgabe der Bestandteile wird durch Coating einzelner Bestandteile, definierte Teilchengrößen, Kompaktierung sowie mechanische oder manuelle Zugabe erreicht. In den einzelnen Anmeldungen variieren die jeweils beschichteten Inhaltsstoffe: So ist in der WO 95/28464 die Abgabe der Persäure gegenüber der Abgabe eines Komplexbildners verzögert, in der WO 95/28465 wird die Abgabe der Persäure gegenüber der Abgabe eines Builders verzögert und in der WO 95/28467 wird vor der Abgabe der Persäure ein Enzym freigesetzt. Die WO 95/28466 beschreibt die verzögerte Abgabe eines Enzyms im Vergleich zur Abgabe eines Tensids und die WO 95/28468 bzw. WO 95/28469 beschreiben Waschmittelmischzusammensetzungen, in denen die Abgabe eines Enzyms gegenüber der Abgabe eines Komplexbildners für Schwermetallionen bzw. gegenüber einem wasserlöslichen Builder verzögert ist.

In der DE 197 04 634 A1 wird ein Waschverfahren zum Waschen von textilen Geweben offenbart, worin der pH-Wert der Waschflotte nach Auflösung des Mittels unter 8 liegt und beim Fortschreiten des Waschvorgangs allmählich durch Auflösung eines beschichteten Alkalisierungsmittels auf Werte über 8,5 steigt, was eine Freisetzung eines speziell beschichteten Inhaltsstoffes und eine zeitlich verzögerte Wirkung dieses Inhaltsstoffes ermöglicht. Als Beispiele für Alkalisierungsmittel werden Bleichmittel, wie Natriumpercarbonat, genannt, die mit einem Hüllmaterial beschichtet sein können, welches sich unabhängig vom pH-Wert langsam in Wasser löst, während als speziell beschichteter Inhaltsstoff ein Bleichaktivator, vorzugsweise Tetraacetylethylendiamin (TAED), Verwendung findet.

Bei der Entwicklung neuer Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien ist auch zu berücksichtigen, dass moderne Textilien häufig nur bei niedrigen Temperaturen, in der Regel bis 40°C, wegen der Empfindlichkeit der Textilien selbst oder der Farben gewaschen werden. Bei niedrigen Temperaturen stellen insbesondere die bleichbaren Anschmutzungen und die enzymatisch entfernbaren Anschmutzungen, wie Blut, besondere Anforderungen an die Wasch- und Reinigungsmittel. Insbesondere bleichbare Anschmutzungen lassen sich bei niedrigen Waschttemperaturen häufig nur unzureichend entfernen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- und Reinigungsmittel zu entwickeln, das durch die gezielte und definierte Freisetzungskinetik und die Kombination der Inhaltsstoffe während des Waschvorganges eine pH-Verschiebung vom schwach sauren oder neutralen bis in den üblichen alkalischen Bereich hinein erzeugt, so dass die Anschmutzungen zuerst im schwach sauren bis neutralen Milieu und anschließend im alkalischen Milieu behandelt werden, um so insbesondere bei niedrigen Waschttemperaturen eine Verbesserung der Waschleistung zu erreichen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich die Leistung von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere bei niedrigen Temperaturen und gegenüber bleichbaren Anschmutzungen dadurch verbessern läßt, wenn die Mittel ein Alkalisierungsmittel enthalten, das über einen definierten Zeitraum in der Waschflotte freigesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Alkalisierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisierungsmittel ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert ist, daß dieses in der Waschflotte nach einem Zeitraum t1 von 1 min. bis 25 min. zu höchstens 10% und nach t1 plus 3 min. bis 30 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist.

Das Alkalisierungsmittel wird vorzugsweise in einem Zeitraum t_1 von 3 min. bis 20 min. und besonders bevorzugt von 5 min. bis 15 min. zu höchstens 10% und bevorzugt nach t_1 plus 5 min. bis 15 min. und besonders bevorzugt von 7 min. bis 10 min. zu mindestens 90% freigesetzt.

Als Alkalisierungsmittel kommen alle auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel bekannten Substanzen in Betracht, die in Wasser alkalisch reagieren. Es können lösliche Alkalisierungsmittel, wie Alkalicarbonate und deren Hydrate und Perhydrate, Phosphate wie z. B. Natriumtripolyphosphat, lösliche Silicate wie z. B. Wassergläser, Alkalihydroxide, Carboxylate oder Na-Perborat eingesetzt werden. Geeignete Beispiele sind auch die auch als Builder bekannten unlöslichen Alkalisilikate, wie sie unten genauer beschrieben werden. Um die Freisetzung des Alkalisierungsmittels auf den erfindungsgemäß definierten Zeitraum einzustellen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Löslichkeit durch eine geeignete Beschichtung und/oder durch eine Grobteiligkeit zu retardieren.

Um die Freisetzung des Alkalisierungsmittels im erfindungsgemäß definierte Zeitraum einzustellen, hat es sich als geeignet erwiesen diese Mittel mit Hüllmaterialien zu versehen, die sich in der Waschflotte mit einer definierten Kinetik auflösen. Nach deren Auflösung kommt es möglichst zu einer stufenförmigen, im Idealfall schlagartigen Freisetzung des umhüllten Alkaliträgers. Bevorzugt sind als Hüllmaterialien Fettalkohole oder Fettsäuren, die gegebenenfalls in Mischung mit anderen Hüllstoffen gemischt sein können. Beispielhaft sei hier eine Mischung aus Fettalkoholen und Aluminiumstearat genannt. Andere aus dem Stand der Technik bekannte Hüllmaterialien sind nachfolgend stichwortartig zusammengefaßt:

Magnesiumsulfat und Natriumhexaphosphat, Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphate, Phosphonsäuren, Natriummetaborat und -silikat, Wasserglas und Natriumpolyphosphat, Natriumsulfat, und -silikat, oder Natriumbicarbonat, Borax und Magnesiumsulfat, Borsäure, aber auch zum Teil organische Komponenten wie Fettderivate, Paraffine und Wachse (Schmelztemperatur der Verbindungen zwischen 25 und 90°C), Polyethylenglykole und Fettsäureester davon mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1.700, Kombinationen mit Magnesiumoxid, Vinylchlorid-Ethylencopolymer-Emulsionen oder Vinylchlorid-Ethylen-Methacrylat-Copolymeremulsionen. Polycarboxylate oder andere wasserlösliche Polymere.

Das Aufbringen der Hüllmaterialien kann aus der Schmelze oder aus Lösungen oder Dispersionen erfolgen, wobei das Lösungs- bzw. Emulgiermittel durch Verdampfen entfernt wird. Auch ein Aufbringen als feines Pulver, beispielsweise durch elektrostatische Techniken, ist möglich, wenngleich diese Methode zu unregelmäßigen und schlecht haftenden Beschichtungen führt. Die Hüllmaterialien können dabei in Rühr-, Misch- und Granulierapparaten auf Partikel aufgebracht werden. Bevorzugt ist aber eine Aufbringung der Hüllmaterialien in einer Wirbelschicht, wobei gleichzeitig eine Größenklassierung der Teilchen erfolgen kann. Sollten die Hüllmaterialien unter bestimmten Umständen zu klebrigen Produkten führen, kann es sinnvoll sein, die umhüllten Alkalisierungsmittel zusätzlich noch mit feinteiligen Stoffen zu beaufschlagen ("Abpudern"). Als Abpudermittel kommen sämtliche feinteiligen Stoffe in Frage, wobei auch andere Waschmittelbestandteile wie Buildersubstanzen verwendet werden können. Bevorzugt werden als zusätzliche Abpudermittel Zeolithe, Silikate, polymere Polycarboxylate, Carbonate, Citrate, Stärke, Cellulosederivate usw. benutzt. Auch ein Teil des ggf. vorhandenen Puffersystems kann zur Abpudrung eingesetzt werden.

Die Hüllmaterialien für das Alkalisierungsmittel werden in solchen Mengen eingesetzt, daß ein optimales Zusammenspiel der einzelnen Komponenten und somit eine exakt gesteuerte Freisetzung ermöglicht wird. Je nach dem Zeitraum, innerhalb dessen die Freisetzung weitgehend unterdrückt werden soll und je nach Größe der beschichteten Teilchen wird man die Menge an Hüllmaterial bemessen. Bevorzugte Ausführungsformen verwenden weniger als 20 Gew.-% Hüllmaterial, bezogen auf die Menge der beschichteten Teilchen, insbesondere sind weniger als 10 Gew.-% Hüllmaterialien bevorzugt.

Neben der vorstehend beschriebenen stofflichen ("chemischen") Konfektionierung des Alkalisierungsmittels zur Einstellung der definierten Freisetzung innerhalb eines bestimmten Zeitraums kann auch eine "physikalische" Konfektionierung des Alkalisierungsmittels vorgenommen werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen aus stofflichen und verfahrenstechnischen Maßnahmen zur erfindungsgemäßen Einstellung des Freisetzeitpunkts geeignet.

Eine bevorzugte "physikalische" Methode, um das Alkalisierungsmittel verzögert freizusetzen, besteht darin, es in gegenüber den anderen Inhaltsstoffen schlechter löslicher Form bereitzustellen. Dies kann beispielsweise durch die Variation der Teilchengröße erreicht werden, da sich feinteilige Wasch- oder Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe aufgrund der größeren Oberfläche schneller auflösen. Auch die Kombination von unterschiedlich stark verdichteten Inhaltsstoffen ist ein bevorzugter Weg, unterschiedliche Löslichkeiten zu realisieren. So können beispielsweise pulverförmige Inhaltsstoffe mit stärker verdichteten, beispielsweise extrudierten, und damit langsamer löslichen Alkalisierungsmitteln kombiniert werden.

Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die "physikalische Löseverzögerung" innerhalb eines Formkörpers zu realisieren. Hierzu können Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, die aus mehreren Phasen bestehen, wobei eine Phase weniger stark verpreßt ist als eine andere Phase. Die leichter verpreßte Phase zerfällt im Wasch- oder Reinigungsgang schneller in das vorher verpreßte Vorgemisch, wodurch die Löslichkeit gegenüber einer härter verpreßten Phase erhöht wird. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind hierbei Zweischichttablets, bei denen eine Schicht weicher verpreßt ist als die andere, wobei die härter verpreßte Schicht das/die Alkalisierungsmittel enthält. Alternativ kann die Retardierung einer Phase auch über einen niedrigeren Gehalt an einem in ihr enthaltenen Deintegrationshilfsmittel erreicht werden.

Neben der Zweischichttablette bietet sich auch ein System zweier separater Tabletten mit unterschiedlicher Zerfallszeit an, die z. B. in einem gemeinsamen Beutel verpackt sein können. Die Retardierung einer dieser Tabletten kann auf die gleiche Weise vorgenommen werden, wie oben bei der Zweischichttablette beschrieben.

Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Mittel ein Puffersystem, nichtionische und anionische Tenside, Builder, Bleichmittel und weitere übliche Komponenten enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein Puffersystem. Durch das Puffersystem ist der pH-Wert in der Waschflotte bei Zugabe der Waschmittelzusammensetzung vergleichsweise niedrig, d. h. er liegt zwischen 6 und 8, bevorzugt zwischen 6,3 und 7,7, besonders bevorzugt zwischen 6,5 und 7,5. Bei diesem pH-Wert kommt insbesondere die Waschwirkung der Tenside gegenüber bleichbaren Anschmutzungen wie Tee, Kaffee, Rotwein

oder Frucht- und Gemüsesäften zum Tragen.

Das Puffersystem wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt. Als Puffersystem können alle wasserlöslichen Stoffe eingesetzt werden, die geeignet sind, den pH-Wert einer wässrigen Lösung unter den Wert 8 abzupuffern.

- 5 Im Zusammenspiel mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel kann auf diese Weise ein Start-pH-Wert erreicht werden, der beim Fortschreiten des Waschvorgangs in Form einer Stufe in dem erfindungsgemäß definierten Zeitraum erhöht wird (Freisetzung des Alkalisierungsmittel und Erschöpfung des Puffersystems).

Bevorzugte Puffersystem sind teilneutralisierte anorganische und organische Säuren, beispielsweise die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren wie Citronen-, Wein- und Bernsteinsäure, Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder
10 Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere, aber auch Säuren wie Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Borsäure oder Amidosulfonsäure sowie Mischungen der genannten Säuren. Auch Stoffe wie Hydrogensulfate oder -carbonate können als Puffersystem eingesetzt werden, wobei wiederum lediglich auf die Einhaltung der pH-Bedingungen geachtet werden muß. Um beim Lösen der erfindungsgemäßen Mittel möglichst schnell eine Waschflotte mit einem pH-Wert in oben definierten Grenzen zu erhalten, sind die Puffersysteme so zu wählen, daß sie sich schnell lösen
15 und den pH-Wert rasch auf die gewünschten Werte bringen. Eine Beschichtung, die eine Löseverzögerung bewirken würde, ist für die Puffersysteme im Rahmen der vorliegenden Erfindung unerwünscht. Die Pufferkapazität des Puffersystems muß so hoch gewählt werden, daß verschiedene Mengen an Restalkalität in der Waschmaschine oder der Wäsche aus vorangegangenen Waschgängen neutralisiert werden kann.

Aus anwendungstechnischer Sicht ist an das Puffersystem die Forderung zu stellen, daß sie nicht flüchtig sind. Unter diesem Gesichtspunkt sind feste Puffersysteme, die eine geringe Sublimationsneigung und einen hohen Schmelzpunkt mit einer guten Wasserlöslichkeit vereinbaren, deutlich bevorzugt. Flüssige bzw. pastöse Puffersystem können nur in untergeordneten Mengen unterhalb 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eingesetzt werden und bei ihrem Einsatz müssen Konfektionierungsmaßnahmen ergriffen werden, um Formulierbarkeit und Lagerstabilität auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Selbstverständlich ist bei der Auswahl des/der Puffersystem(e) auch darauf zu achten, daß
25 die resultierende Waschflotte weder die Textilien noch die menschliche Haut schädigt.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure
30 Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf
45 der Basis von fetchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegatter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Vorzugsweise ist mindestens ein Teil, vorzugsweise mindestens 50%, der anionischen Tenside auf einem Trägermaterial aufgebracht. Beispiele für Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkalicitrate, Alkaliphosphate,

Kieselsäuren, Zeolithe, Citronensäure und deren Mischungen. Um den pH-Wert zu Beginn des Waschvorgangs nicht zu beeinflussen hat es als vorteilhaft erwiesen, als Trägermaterial pH-neutrale Trägermaterialien einzusetzen, wie Kieselgel, Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, neutral reagierende Phosphate, Alkalisulfate, Polyacrylatderivate, usw.

Neben den anionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mittel auch andere Tenside, z. B. nichtionische und amphotere Tenside enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)₂, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoseresst und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

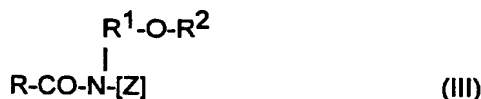
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln vorzugsweise insgesamt in einer Menge von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phos-

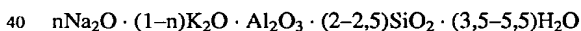
phate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe. Die im folgenden genannten Gerüststoffe sind, wie oben beschrieben, auch als Alkalisierungsmittel geeignet.

- Die Gerüststoffe liegen, sofern sie unlöslich sind, üblicherweise in feinteiliger Form, d. h. in einer Teilchengröße von 0,1 bis 10 µm vor. Viele Gerüststoffe zeigen latent alkalische Eigenschaften, d. h. insgesamt wirken sie wegen ihrer Unlöslichkeit pH-neutral, weisen aber an Ihrer Oberfläche alkalisch wirkende Gruppen auf. Da die Partikel von den Textilien ausgefiltert werden und daher mit den Anschmutzungen intensiv in Kontakt kommen, erzeugen Sie dort lokal ein alkalisches Milieu, da sich negativ auf die Auswaschbarkeit insbesondere bleichbarer Anschmutzungen auswirkt, obwohl makroskopisch ein neutraler pH-Wert vorliegen kann. Eine weitere Steigerung der Waschwirkung kann erreicht werden, wenn die unlöslichen, feinteiligen Gerüststoffe zu größeren Agglomeraten unter Einsatz von neutralen Granulierhilfsmitteln aufgranuliert werden oder sie als größere Teilchen vorliegen. Diese Agglomerate zerfallen während des Waschprozesses langsam und setzen die Primärpartikel frei. Durch die größeren Teilchen wird in den ersten Minuten des Waschvorganges eine feine Dispergierung verhindert. Als Granulierhilfsmittel sind insbesondere Cellulosederivate, Polyvinylalkohole, Polycarboxylate, Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere geeignet.

- Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2,3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

- Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung, durch Übertrocknung oder durch Beschichtung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

- Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

- Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

- Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

- Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

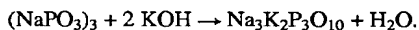
- Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $> 200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$ mit $n = 3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese können genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden eingesetzt werden; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol .

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die

Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxysulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, z. B. ein am C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich insbesondere zum Waschen von empfindlichen Textilien und/oder zum Waschen von Textilien bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise bis 40°C, wobei der Einsatz bei höheren Temperaturen auch möglich ist.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Wasch- und Reinigungsmittel als sogenanntes Vollwaschmittel eingesetzt, d. h. zum Waschen von beliebigen Textilien und bei beliebigen Temperaturen. Vollwaschmittel enthalten üblicherweise neben den Tensiden und Buildermaterialien organische und/oder insbesondere anorganische Bleichmittel.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxylsäuren, Phthalimidoperoxysäure oder Diperoxylsäuren. Es können auch

Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP)], α -Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln kann 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% betragen, wobei vorteilhafterweise Perboratmono- oder tetrahydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Die ggf. vorhandenen Bleichmittel können auch als Alkalisierungsmittel dienen, da viele im wässrigen Medium alkalisch reagieren. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Bleichmittel in beschichteter Form einzusetzen. Während des Waschprozesses löst sich die Beschichtung auf und setzt das alkalisch reagierende Bleichmittel retardiert frei, wodurch der erfindungsgemäße stufenweise Anstieg des pH-Wertes erfolgt. Zur Beschichtung der Bleichmittel können die gleichen Hüllmaterialien verwendet werden wie für die Beschichtung der Alkalisierungsmittel. Das Aufbringen der Hüllmaterialien kann ebenfalls in gleicher Weise erfolgen.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden.

Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 (Ausimont SPA) beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626 (alle Procter & Gamble), WO 95/14759 (Warwick) und WO 95/17498 (Procter & Gamble) bekannt sind. Die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 (Degussa) beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 (Henkel) bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann als weitere übliche Inhaltsstoffe insbesondere Enzyme, Sequenzierungsmittel, Elektrolyte, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

Neben den Tensiden, Bleichmitteln und Gerüststoffen kann in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eine Vielzahl von weiteren Verbindungen eingesetzt werden, beispielhaft seien hier Schaum-inhibitoren, Phosphonate, oder optische Aufheller genannt.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaum-inhibitoren zuzusetzen. Als Schaum-inhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schaum-inhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylthylen-diamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugs-

weise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt. Sofern die Trägersubstanz des Schauminhibitors in wässriger Lösung alkalisch reagiert, handelt es sich im Sinne der Erfindung um einen Alkaliträger, so kann dieser wie oben beschrieben behandelt
 5 und als Alkalisierungsmittel eingesetzt werden. Umgekehrt sollte ein Schauminhibitor mit alkalischem Träger im Sinne der Erfindung löslichkeitsverzögert werden, um die erforderlichen pH-Bedingungen zu Beginn des Waschgangs einzuhalten.

Es kann im Sinne der Erfindung auch vorteilhaft sein, Schauminhibitoren mit neutral wirkenden Träger, z. B. Stärke oder Cellulosederivate einzusetzen.

10 Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin
 15 können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

20 Wird das erfindungsgemäße Mittel als sogenanntes Universalwaschmittel eingesetzt enthält es vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 25 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis 70 Gew.-% Buildermaterialien, 1 bis 40 Gew.-% Bleichmittel, 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel), daneben weitere Wirkstoffe, wie z. B. optische Aufheller.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Mittel als sogenanntes Feinwaschmittel
 25 oder Colorwaschmittel zum Waschen von empfindlichen Textilien insbesondere bei Temperaturen bis 40°C eingesetzt. Ein Feinwaschmittel enthält vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 25 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis 70 Gew.-% Buildermaterialien, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel).

Die Colorwaschmittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie insbesondere die Farben von empfindlichen Textilien schonen und ein Abfärben verhindert wird. Colorwaschmittel enthalten vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 25 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis 70 Gew.-% Buildermaterialien, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von
 30 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel), daneben weitere Wirkstoffe wie Verfärbungsinhibitoren.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüssiger bis gelförmiger und auch in fester Form eingesetzt werden, wobei feste Aggregatzustände bevorzugt sind. In fester Form können die Mittel als Pulver, Granulate,
 35 Exdrudate oder auch als Formkörper, sogenannte Tabletten, vorliegen.

Die Pulver können in an sich bekannter Weise durch Sprühtrocknungsverfahren und durch einfaches Vermischen der pulverförmigen Komponenten hergestellt werden.

Sofern die Mittel höhere Schüttgewichte aufweisen sollen, liegen sie vorzugsweise in kompakter Form vor. Zu den Kompaktaten zählen z. B. die Granulate, Exdrudate und Formkörper.

40 Die Granulate können durch Granulierung der Komponenten in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten erhalten werden. So ist es beispielsweise möglich, die in der Pharmazie gängigen Verrunder zu verwenden. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 20 Sekunden. Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Granulierung geeignet. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringen
 45 Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Die Verweilzeiten der Granulate in den Mixern liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden,
 50 wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mixers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft. Bevorzugt betragen die Verweilzeiten der Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden. In langsam laufenden Mixern, z. B. einem Lödige KM, werden Verweilzeiten von bis zu 20 Minuten eingestellt, wobei Verweilzeiten unter 10 Minuten wegen der Verfahrensökonomie bevorzugt sind.

55 Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das tensidhaltige Granulat unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt zur Herstellung des tensidhaltigen Granulats eingesetzte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

60 Nach Abschluß der Granulation wird ein trockenes Produkt erhalten, das keinem weiteren Trocknungsschritt unterworfen werden muß.

Die erhaltenen Granulate können, um ihre Verarbeitbarkeit und Dosierbarkeit noch weiter zu verbessern, mit einer Ölabsorptionskomponente abgeduldet werden. Durch diesen abschließenden Abpuderungsschritt mit einer feinteiligen Komponente werden die Flüssigkeiten an der Granulatoberfläche abgebunden, so daß das Granulat bei Lagerung nicht
 65 verklumpen kann. Die Ölabsorptionskomponente sollte eine Ölabsorptionskapazität von mindestens 20 g/100 g, geeigneter mindestens 50 g/100 g, vorzugsweise mindestens 80 g/100 g, besonders bevorzugt mindestens 120 g/100 g und insbesondere mindestens 140 g/100 g aufweisen.

Die Ölabsorptionskapazität ist dabei eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes, die sich nach genormten Methoden

bestimmen läßt. So existieren beispielsweise die britischen Standardmethoden BS1795 und BS3483: Part B7: 1982, die beide auf die Norm ISO 78715 verweisen. Bei den Testmethoden wird eine ausgewogene Probe des betreffenden Stoffes auf einen Teller aufgebracht und tropfenweise mit raffiniertem Leinsamenöl (Dichte: $0,93 \text{ g cm}^{-3}$) aus einer Bürette versetzt. Nach jeder Zugabe wird das Pulver mit dem Öl unter Verwendung eines Spatels intensiv vermischt, wobei die Zugabe von Öl fortgesetzt wird, bis eine Paste von geschmeidiger Konsistenz erreicht ist. Diese Paste sollte fließen bzw. verlaufen, ohne zu krümeln. Die Ölabsorptionskapazität ist nun die Menge des zugetropften Öls, bezogen auf 100 g Absorptionsmittel und wird in ml/100 g oder g/100 g angegeben, wobei Umrechnungen über die Dichte des Leinsamenöls problemlos möglich sind.

Die Ölabsorptionskomponente besitzt vorzugsweise eine möglichst kleine mittlere Teilchengröße, da mit sinkender Teilchengröße die aktive Oberfläche steigt. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel enthalten dabei eine Komponente mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20 g/100 g, die eine mittlere Teilchengröße von unter 50 µm, vorzugsweise unter 20 µm und insbesondere unter 10 µm aufweist.

Als Ölabsorptionskomponente eignen sich eine Vielzahl von Stoffen. Es existiert eine große Anzahl sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen, die eine genügen große Ölabsorptionskapazität aufweisen. Beispielhaft seien hier feinteilige Stoffe, die durch Fällung gewonnen werden genannt. Als Substanzen finden beispielsweise Silikate, Aluminosilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate und Calciumcarbonat Verwendung. Aber auch Kieselgur (Diatomeenerde) und feinteilige Cellulosefasern bzw. Derivate hiervon sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar. Bevorzugte Waschmittel, zeichnen sich dadurch aus, daß die in ihnen enthaltene Komponente mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20 g/100 g ausgewählt ist aus Silikaten und/oder Aluminosilikaten, insbesondere aus der Gruppe der Kieselsäuren und/oder Zeolithe. Hier kommen beispielsweise feinteilige Zeolithe in Frage, aber auch pyrogene Kieselsäuren (Aerosil®) oder Kieselsäuren, die durch Fällung erhalten wurden.

Zur Herstellung von Exdrudaten ist ein Verfahren bevorzugt, worin zunächst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt wird. Dieses feste bevorzugt homogene Vorgemisch, wird unter Einsatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Exdrudatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpresst. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmittel, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann gegebenenfalls ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Anionensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt eingesetzt.

Die Herstellung von Formkörpern erfolgt nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Üblicherweise werden die einzelnen Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, trocken vermischt und anschließend in Form gebracht, insbesondere durch Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung von Formkörpern wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemisches. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weggeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Hubkolbenmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Un-

terstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstempel und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrice erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage.

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Stoffeinschlüsse oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Stoffeinschlagung in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Üblicherweise erfolgt die Verpressung bei Preßdrücken von 0,01 bis 50 kNcm⁻² vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm⁻² und insbesondere von 1 bis 25 kNcm⁻².

Geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILLIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N. V., Halle (BE/LU) sowie Medio-pharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LA-EIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Natter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z. B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie immer aus mehreren Phasen, d. h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseite miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf.

Die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, andererseits überraschenderweise aber auch die Langzeithaftung der Muldenfüllung deutlich verbessern. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) mit einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem kombiniert, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist vorzugsweise eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53 122 genannt werden, wobei laut DIN 53 122 minimale Abweichungen zulässig sind ($23 \pm 1^\circ\text{C}$, $85 \pm 2\%$ rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[\text{g/m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm^2 , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C . Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgesamt, an und wird in g/m^3 angegeben. So ist beispielsweise 1 m^3 Luft von 17° mit $14,4 \text{ g}$ Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungsgesamt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m^3 Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit $= (12/14,4) \cdot 100 = 83\%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d. h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2\%$ r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartongagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf.

Das Verpackungssystem umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich

selbstverständlich erweitern, so daß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

5 Das voranstehend beschriebene Verpackungssystem kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

10 Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d. h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

15 Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Kleb-
20 bänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Hans Dominighaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abb. 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

30 Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartons als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d. h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

35 Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der beschriebenen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

40 Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im
45 Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o. g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

50 Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich mit Vorzug realisieren.

Beispiele

55 Es wurden Waschmittel mit der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung hergestellt.

60

65

Tabelle 1

Komponente	Menge/Gew.-%
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylbenzolsulfonat	11,58
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylsulfat	3,17
Texapon Z 65	0,79
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO	3,88
Talgalkohol x 5 EO	0,59
Na-Stearat	0,60
Aerosil ¹	8,03
Natriumsulfat	8,03
Sokalan CP 5 ²	1,41
Na-Percarbonat	13,75
Stearinsäure	0,35
Zeolith A	22,58
Polyvinylalkohol	2,99
Hydroxyethylidiphosphonat	0,69
Natriumcitrat	6,68
Citronensäure	1,17
TAED	6,44
Enzym	1,54
Wasser	ad 100

1 Aerosil® (Pyrogene Kieselsäure, Hersteller: Degussa)

2 Sokalan CP 5 (polymeres Polycarboxylat; Hersteller BASF AG, Ludwigshafen)

Standardgewebe wurden mit Standardanschmutzungen versehen und in einer Haushaltswaschmaschine vom Typ Miele Novotronic W 918 mit einer Dosierung von 81,5 g/Waschladung, 18 l Wasser, einer Beladung mit 3,5 kg trockener Wäsche und einer Wasserhärte von 15 dH bei 30°C gewaschen. Die erhaltenen Remissionswerte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Folgende Anschmutzungen wurden untersucht:

Bleichbare Anschmutzungen:

JB Johannesbeersaft auf Baumwolle

TB Tee auf Baumwolle

BB B Blaubeere auf Baumwolle

RB Rotwein auf Baumwolle

Enzymatische Anschmutzungen:

BMT Blut/Milch/Tusche auf Baumwolle

BMR Blut/Milch/Ruß auf Baumwolle

BLB Blut auf Baumwolle

Versuch 1 (Vergleichsbeispiel)

Die Inhaltsstoffe wurden auf einmal ohne spezielle Konfektionierung zu Beginn des Waschvorgangs in die Waschmaschine gegeben.

Versuch 2 (erfindungsgemäß)

Die Tenside waren auf einen neutralen Träger aufgebracht, d. h. auf Natriumsulfat bzw. Aerosil® (pyrogene Kieselsäure).

Der Alkaliträger war mit Stearinsäure compoundiert und der Zeolith mit Polyvinylalkohol agglomeriert.

Tabelle 2

Anschmutzung	Remission (%)	
	Versuch 1 (Vergleichsbeispiel)	Versuch 2 (erfindungsgemäß)
JB	36,7	55,4
TB	35	47,7
BB B	37,8	55,0
R B	44,3	57,4
BMT	17,5	25,3
BMR	25,9	40,3
BLB	21,3	29,3

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Waschleistung gegenüber bleichbaren Anschmutzungen und enzymatischen Anschmutzungen durch Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel deutlich verbessert ist. Selbst bei einer Wascht Temperatur von 30°C werden die üblicherweise nur schwer zu entfernenden Anschmutzungen wesentlich besser ausgewaschen als im Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Alkalisierungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalisierungsmittel ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert bzw. physikalisch konfektioniert ist, daß dieses in der Waschflotte nach einem Zeitraum t1 von 1 min. bis 25 min. zu höchstens 10% und nach t1 plus 3 min. bis 30 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisierungsmittel nach einem Zeitraum t1 von 3 min. bis 20 min. und bevorzugt von 5 min. bis 15 min. zu höchstens 10% und nach einem t1 plus 5 min. bis 15 min. und bevorzugt von 7 min. bis 10 min. zu mindestens 90% freigesetzt wird.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisierungsmittel Alkalicarbonat und deren Hydrate und Perhydrate, Phosphate wie z. B. Natriumtripolyphosphat, lösliche Silicate wie z. B. Wassergläser, Alkalihydroxide, Carboxylate, Na-Perborat, unlöslichen Alkalisilikate sowie beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Puffersystem enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Puffersystem den pH-Wert der Waschflotte bei Zugabe der Waschmittelzusammensetzung zwischen 6 und 8, bevorzugt zwischen 6,3 und 7,7, besonders bevorzugt zwischen 6,5 und 7,5, hält.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische und anionische Tenside enthalten sind.
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Teil der anionischen Tensid auf einem pH-neutralen Träger aufgebracht sind.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Bleichmittel enthalten sind.
9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthält.
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten oder Formkörpern vorliegt.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Formkörpers vorliegt, welcher einen oder mehrere Formkörper enthaltenden Verpackungssystem kombiniert ist, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Universalwaschmittel ist und von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis 70 Gew.-% Buildermaterialien, 1 bis 40 Gew.-% Bleichmittel, 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel) enthält.
13. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Feinwaschmittel ist und von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 25 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis

DE 199 57 038 A 1

70 Gew.-% Buildermaterialien, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel) enthält.

14. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Colorwaschmittel ist und von 5 bis 25 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 25 Gew.-% nichtionische Tenside, 5 bis 70 Gew.-% Buildermaterialien, 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme und von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% pH-Regulatoren (Pufferungsmittel), daneben weitere Wirkstoffe wie Verfärbungsinhibitoren enthält. 5

15. Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Einsatz der Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Alkalisierungsmittel, eingesetzt wird, wobei die Alkalisierungsmittel ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert bzw. physikalisch konfektioniert sind, daß sie in der Waschflotte nach einem Zeitraum t1 von 3 min. bis 20 min. und bevorzugt von 5 min. bis 15 min. zu höchstens 10% und nach einem t1 plus 5 min. bis 15 min. und bevorzugt von 7 min. bis 10 min. zu mindestens 90% freigesetzt wird. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -